

CO₂レーザーによるSF₆の誘導透過・誘導吸収の測定 (I)

北嶋 巖* 服部幸彦* 宮永喜一郎* 岡井善四郎* 岩澤 宏*

Measurements of Induced Transmission and Absorption of SF₆ after Pumped by a CO₂ Laser (I)

Iwao KITAZIMA, Yukihiro HATTORI, Kiichiro MIYANAGA,
Zenshiro OKAI, and Hiroshi IWASAWA

(Received Aug. 31, 1990)

The vibrational energy relaxation in SF₆ of several Torr was measured with the pump-probe method by use of two tunable TE CO₂ lasers at the delay time up to 400 μ s. The 10.6 μ m P(30) pump intensity was 0.4 J/cm². The probed spectra are divided into two parts; the induced transmission at the P(8)-P(22) and the absorption at the P(24)-P(36). The time behaviors of the induced signals are composed of 4 regions; I st period ($\approx 1\mu$ s) related to the multiphoton excitation, II nd (50 μ s) due to the collisional V-T relaxation, III rd (60 μ s) from the molecular expansion and diffusion, and IV th (400 μ s) restricted by the gas cooling. The effects of the gas pressure and the pump intensity were also observed with either the P(30) pump line or the P(14).

1. はじめに

SF₆は球対称分子で化学的に安定な代表的多原子分子であり、CO₂レーザーの発振波長域に強い吸収帯をもっている。そのためQスイッチや寄生発振抑制のための可飽和吸収ガスとして使われてきた¹⁻⁴⁾。殊に1971年のIsenorら⁵⁾による多光子解離の実験後、その励起及び緩和過程に関する研究が非常に多く報告されており、この分子特有の複雑なエネルギー構造もほぼ解明されつつある。即ちSF₆分子は15の振動の自由度をもつが、6つの縮退した振動モード($\nu_1 \sim \nu_6$)に分けられる。個々のモードはそれぞれに非調和項やモード間相互作用によるエネルギー縮小や分離が起こり、又それぞれに回転準位が広く付随していることから、高い振動準位ではその単位密度が非常に大きくなり、モード間のエネルギー移乗も容易な準連続状態(quasi-continuum)が形成される。その下限は3000 cm⁻¹或いは5000 cm⁻¹ともいわれ、解離限界(40000 cm⁻¹)まで続いている^{6,7)}。この準連続状態の存在により多光子励起及び解離は容易に行われる由であるが、その下限の高さについては現在でも実験的にはあまり明確にされていない。又、振動励起されたSF₆の緩和過程についても、赤外-赤外2重共鳴法⁸⁻¹⁶⁾や赤外-ラマン共鳴法¹⁷⁻²²⁾などのポンプ・プローブ実験で調べられている。しかしながら、準連続状態の動的性質や振動分布などは未だ完全に理解されているとは思

えない。更に考える必要のあることは、励起や緩和に及ぼす分子間衝突効果の重要性である。例えば、 CO_2 レーザーの可飽和吸収体として用いる場合、必然的に小さなセルでガス圧を高くして用いるので、分子間衝突は避けられない。即ちレーザーパルス幅 (100 ~ 300 ns) 内で分子間衝突のあるガス圧 (数 Torr 以上) で用いた方がコントラスト比や開口回復時間を容易に改善できる^{3, 4)}。

筆者らは TEA CO_2 レーザーによる SF_6 の非線形吸収特性を 2 準位系と 4 準位系の吸収モデルで説明してきた。そして He と N_2 の添加ガス効果の違いから、分子間衝突のある場合は準連続状態の下限は実質的に 2000 cm^{-1} 近くまで降りていると考察した²³⁾。その後同じ実験条件の下で多光子励起された SF_6 ガスの緩和過程を 2 台の TE CO_2 レーザーを用いたポンプ・プローブ法で調べ、その結果について考察したので報告する^{16, 24)}。実験項目は、1) 誘導信号スペクトル、及び信号強度の時間変化、2) そのポンプ光波長依存性、3) ポンプ光強度依存性、4) SF_6 ガス圧依存性、などである。測定された誘導透過・誘導吸収 (induced transmission · induced absorption)¹³⁾ の過渡特性から多光子励起状態の緩和過程と振動分布の時間変化をガス温度、熱膨張、分子拡散などに関連づけて考察した。

2. 測定原理

CO_2 レーザーで多光子励起した SF_6 のエネルギー分布及びその緩和過程を調べる方法にはいろいろあるが、ここではポンプ・プローブ法の 1 つである赤外-赤外 2 重共鳴法の測定原理について述べる。我々の実験は前述のように解離反応を目的としていないので、 SF_6 分子のエネルギー構造を

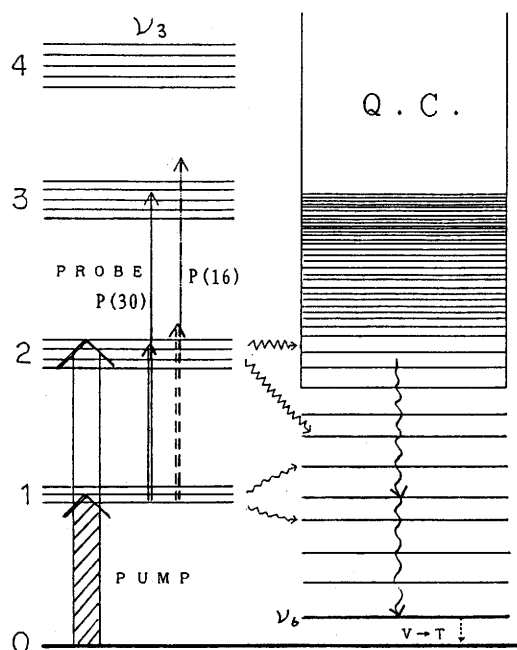


Fig.1. Principle of the IR-IR double resonance measurement on the vibrational energy levels in SF_6 molecules. The simplified energy structure consists of ν_3 mode, other discrete modes, and quasi continuum.

準連続状態とその下の離散的単位群及び ν_3 モードに分けて描けば Fig.1 のように簡略化される。ここで CO_2 レーザー光を照射すると ν_3 モードが励起される。何番目の単位までポンプ（高密度に励起）されるかは、入射光強度に主に依存するがガス圧にも影響される²⁵⁾。そして振動単位内の回転単位間緩和 ($R-R'$ 緩和) は非常に速く $30\text{--}40 \text{ ns}\cdot\text{Torr}$ であり、振動緩和 ($V-V'$ 緩和) も $1.0 \sim 1.2 \mu\text{s}\cdot\text{Torr}$ である¹³⁾。それ故、数Torrの SF_6 ガスを試料として用いてパルス幅300ns のレーザーで照射した場合は、レーザー光強度があまり大きくなくても分子間衝突効果により直ちに（数100ns 以内に）過渡的非平衡分布が準連続状態内にも形成される。 ν_3 モードと準連続状態は共鳴的エネルギー移乗関係にある。しかし、ここでは説明を簡単にするため ν_3 モードの励起のみに着目する。

まず、 $\nu_3=1$ 単位だけがポンプされている場合を考える。 $\nu_3=0$ から1への励起は基礎吸収であり、 CO_2 $10.6 \mu\text{m}$ 帯 P分枝の短波長側[P(16): 945 cm^{-1} 付近] に強い吸収ピークをもつ。若し SF_6 分子が $\nu_3=1$ へ予めポンプされていなければ、短波長側のプローブ光は基礎吸収が強いから当然ガスセル内で吸収され、プローブ光の透過率は減衰する。しかし $\nu_3=1$ がポンプされ飽和していれば、この短波長側のプローブ光は吸収を受けずに透過してしまう。この場合 $\nu_3=1$ が飽和しているので基底状態 ($\nu_3=0$) からの基礎吸収は当然起こらないが、 $\nu_3=1$ から $\nu_3=2$ への吸収も起こらない。何故なら、このエネルギー間隔 $\Delta E_{21}(=E_2-E_1)$ は基礎吸収の $\Delta E_{10}(=E_1-E_0)$ よりは小さい。即ち、一般的に振動量子数を v としたときのエネルギー E_v を表す式²⁶⁾

$$E_v = hc \left[\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - x \nu \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \cdots \right]$$

の第2項の非調和項により、 ΔE_{21} は ΔE_{10} より 5 cm^{-1} 程度小さくなっているから、Fig.1 の点線のようにエネルギーの大きさが一致せず透過してしまう。即ち、 SF_6 分子が $\nu_3=1$ へポンプさ

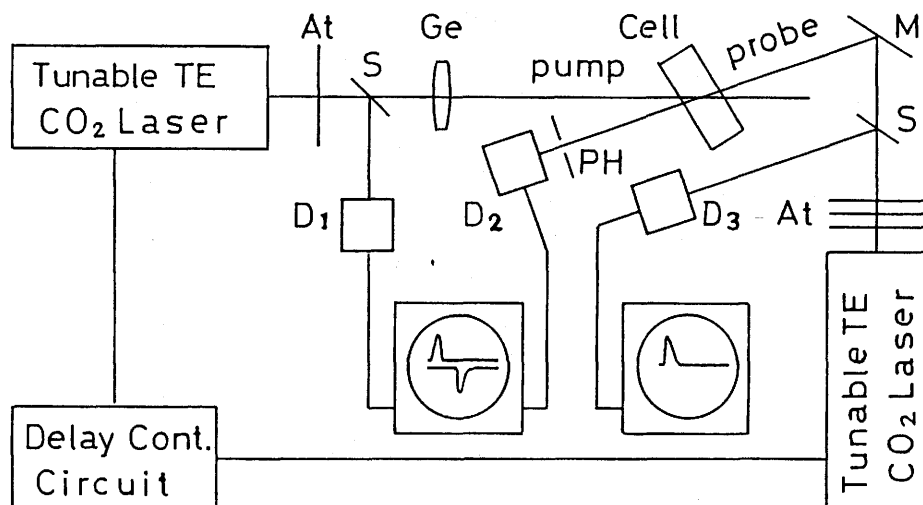


Fig.2. Experimental setup for IR-IR double-resonance measurements. At, attenuator. D_1 , D_2 , and D_3 , pyrodetectors. Ge, germanium lens. M, gold mirror. PH, pin hole. S, ZnSe splitter.

れていると、本来強い吸収を受ける筈の短波長側のプローブ光が吸収を受けずに透過してしまう。ポンプ光の影響で見かけ上プローブ光の透過率が上昇するのでこれを誘導透過という。この信号強度は励起単位の分布密度に依存するが、入射レーザー光の位相とは無関係なインコヒーレント過渡現象であるので、コヒーレントな自己誘導透過(self-induced transparency) と区別される²⁷⁾。

一方、基礎吸収の小さい長波長側 [P(30):938 cm^{-1} 付近] のプローブについて考えると、若し $\nu_3=1$ 単位がポンプされていなければプローブ光透過率は大きい。逆にポンプされておればプローブ光エネルギーと ΔE_{21} は一致することになるから、Fig. 1 の実線のように $\nu_3=1$ 単位から $\nu_3=2$ 単位への新たな吸収が生じてプローブ光透過率は減少し、誘導吸収となる。

次にレーザー光強度を大きくして $\nu_3=2$ 単位までポンプした場合を考える。この場合も同じように、 $\nu_3=2$ を基準にしてプローブ光の透過及び吸収の増減が考えられる。勿論 ΔE_{32} は ΔE_{21} より更に 5cm^{-1} ほど小さくなっているから、誘導吸収を与えるプローブ光の波長は更に長波長側になると考えられる。このように順次励起単位が高くなれば、それだけ誘導信号スペクトルは長波長側へ移ることになる。

以上のことから、ポンプ後の遅延時間を変えてプローブ光の透過率増減や誘導信号スペクトルを測定すれば、振動分布の時間変化や緩和過程の知見が得られると考えられる。

3. 実験方法及び装置

Fig. 2 に実験系を示す。パルス幅 300 ns の波長可変TE CO_2 レーザーをポンプ光として用いて、ZnSe窓を有する半径 25 mm ϕ 、14 mm 厚ガスセル内に 0.6 mm ϕ に集光して照射した。セル内には SF_6 2 Torr或いは 10 Torrを封入した。一方、プローブ光として同じ性能をもつ別のTE CO_2 レーザーをその出力強度を 1/1000 に落して用いた。従来 CW CO_2 レーザーがプローブ光としてよく用いられているが、この場合は例えその尖頭出力が小さくてもプローブ光それ自身による吸収飽和の可能性がある。また過渡応答測定の時間分解能を上げるためには応答速度のよい検出器を用いなければならない欠点もある。セル内でポンプ光とプローブ光は 15° 程度の角度で交差し、セル通過後のプローブ光は半径 0.5mm ϕ の検知面積をもたせたパイロ検出器を用いて測定した。ポンプ光としての CO_2 レーザー発振線は、 $10\mu\text{m}$ 帯 P(14)(949.4 cm^{-1}) と P(30)(934.9 cm^{-1}) を選んだ。前者は可飽和吸収特性において2単位系吸収モデルで説明できるP分枝の短波長側の代表であり、後者は4単位系モデルで説明できる長波長側の代表である。ポンプ光強度は大きくても、 0.4 J/cm^2 としたが、これは1分子当たり3~5個の光子吸収に相当し、振動量子数 $\nu_3=2\sim 3$ の単位の励起にしかならず、解離反応を起こす心配はない²⁵⁾。また分子間衝突の効果を調べるために SF_6 のガス圧は2 或は10 Torr とし、プローブの遅延時間はおよそ0 から400 μs とした。この時間精度は $1\mu\text{s}$ 程度である。 CO_2 レーザーの回転線間隔は約 2cm^{-1} であるが、この発振波長域でのDoppler shiftは 0.001cm^{-1} 程度と非常に小さいので、分光的影響は無視される。

4. 実験結果

SF_6 2Torrの遅延時間をパラメーターとして測定した誘導透過・誘導吸収スペクトルを Fig. 3に示す。ここでは、ポンプ光は長波長側P(30) 線に固定して、プローブ光をP(8)線からP(36) 線まで変えて誘導信号スペクトルをとった。ここで注目すべきことの1つは、観測されたスペクトルは短波

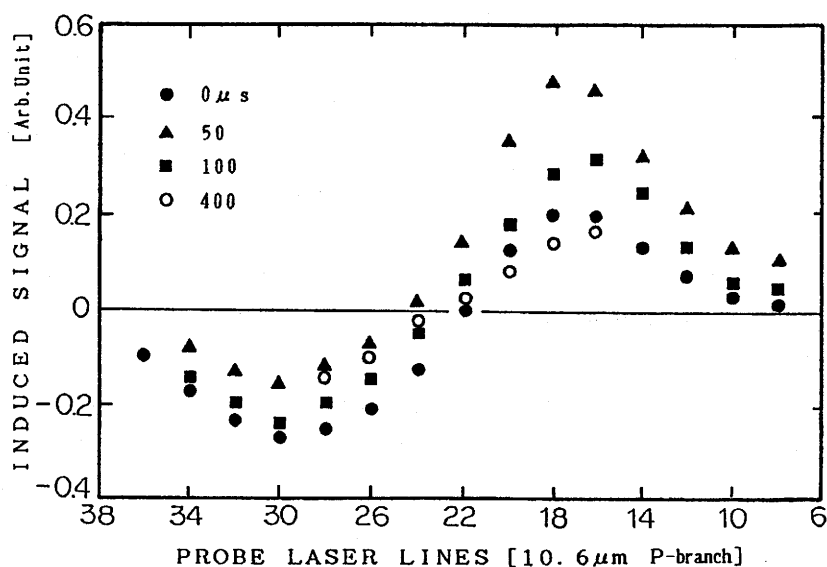


Fig.3. Spectral evolution of induced signals with time delay (0,50,100,400 μ s) observed for 2Torr SF_6 at a pump intensity of $0.4\text{J}/\text{cm}^2$ at the CO_2 P(30) line of 934cm^{-1} . The positive side corresponds to the induced transmission and the negative to the absorption.

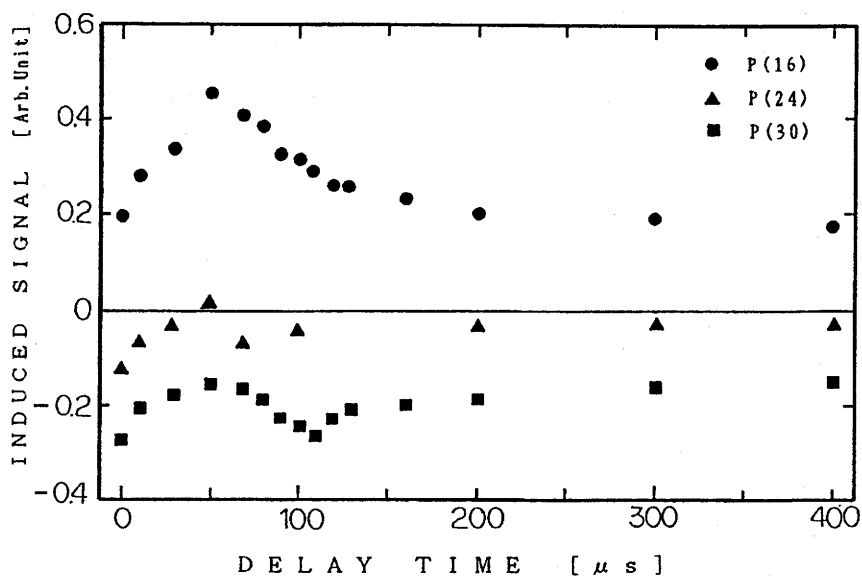


Fig.4. Time dependence of the induced signals at the probe lines P(16), P(24), and P(30) at the same condition as in Fig.3.

長側 [P(8)-P(22)] では誘導透過となり、長波長側 [P(24)-P(36)] では誘導吸収となって、2つの区域に分けられることである。即ち、励起状態からの吸収スペクトルは基礎吸収スペクトルに比べ大きく(数 cm^{-1} 程)長波長側へ移動(red-shift)していることになる。次にその区域の境界の時間変化は小さいことである。即ち、最初は P(22)が境界線であり、遅延時間 50 μs 後には長波長側の P(24) に移動するが、その後徐々に短波長側へ戻って、400 μs の遅延時間では最初のP(22) となる。それ故、スペクトルは最初の50 μs までは長波長側へ移動(red -shift)するが、その後ゆっくりと信号強度の減衰を伴いながら、短波長側へ移動 (blue-shift) して戻る。

Fig.4 には、Fig.3 と同じ条件で観測したプローブ線 P(16), P(24)と P(30)の誘導信号強度の時間変化を示す。この時間変化は誘導透過、誘導吸収ともに4つの領域に区分される。先ず第1にポンプ光入射直後(遅延時間精度は1 μs であるので、これをI区間とする)にプローブされたとき、P(16)線では透過率の上昇(誘導透過)が観測され、P(30)線では透過率の減少(誘導吸収)が観測される。次に、遅延時間 50 μs までをII区間とすると、ここでは誘導透過信号は大きくなり、一方誘導吸収は小さくなる。次の 50 μs から 110 μs (III区間)でも誘導透過と誘導吸収は互いに反対の時間変化をする。即ち誘導透過は減少し誘導吸収は逆に上昇する。その後400 μs までのIV区間では、双方の信号ともゆっくりと減少する。ところで境界の P(24)線の信号変化をみるとI区間では小さいながら誘導吸収である。II区間では信号は小さくなり、50 μs では一時的に誘導透過となる。しかしその後、III区間では再び誘導吸収として大きくなり、IV区間では P(30)線と同じようにゆっくり減少していく。

Fig.5 にはポンプ光を短波長側の P(14)線と長波長側の P(30)線にしたときの遅延時間50 μs における誘導信号スペクトルを示す。P(14)線でポンプしたときの方がプローブスペクトルは短波長側にややずれている。Fig.6 には各々のポンプ光において、プローブ光 P(16)線と P(30)線の誘導信号の時間変化を示す。ポンプ光波長の違いによる時間変化の差異は観測されなかった。

Fig.7 にはポンプ光 P(30) の強度を 0.1 と0.4 J/cm^2 に変えたときの遅延時間 50 μs での誘導信号スペクトルを示す。ポンプ光強度が大きい方が信号は大きく現れるが、誘導透過と誘導吸収の境が長波長側にあることが注目される。Fig.8 にプローブ光を P(16)線と P(30)線に選び、それぞれの誘導透過・誘導吸収の時間変化を示す。III区間の時間は、ポンプ光強度が0.4 J/cm^2 のときは60 μs であったが、0.1 J/cm^2 と小さいときは40 μs と短くなることが注目される。IV区間の定常状態に戻る減衰時間の長さもポンプ光が小さいと短くなっていることが分かる。しかしII区間の時間はあまり変わらなかった。

Fig.9 にはポンプ光を P(30)線とし、その強度 0.4 J/cm^2 で SF_6 ガス圧を2 と 10 Torrにしたときの遅延時間 50 μs の誘導信号スペクトルを示す。ガス圧が高いと 50 μs では既にスペクトルの blue shift が観測された。Fig.10には、上記それぞれのガス圧において、P(16)線の誘導透過と P(30)線の誘導吸収の時間変化を示す。ガス圧が高いと、IIIおよびIV区間の時間は変わらないが、II区間の時間は 30 μs と短くなったのが注目される。

5. 検討・考察

Fig.3 でみるように、誘導信号スペクトルは明らかに2つの部分に分けられる。即ち、短波長側 [P(8)-P(22)] のプローブ光では誘導透過となり、長波長側 [P(24)-P(36)]では誘導吸収となる。

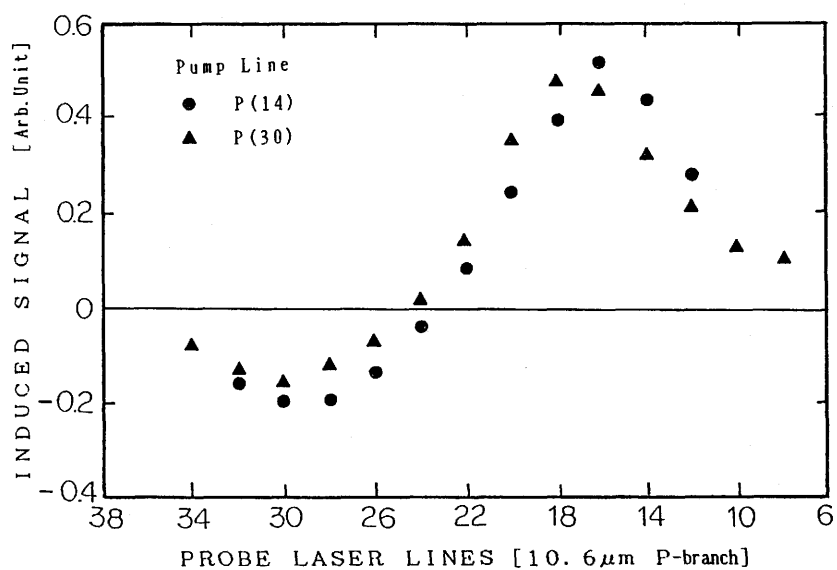


Fig.5. Induced spectra at a delay time of $50\mu\text{s}$ by two pump lines P(14) and P(30) with $0.4\text{J}/\text{cm}^2$ for 2Torr SF_6 .

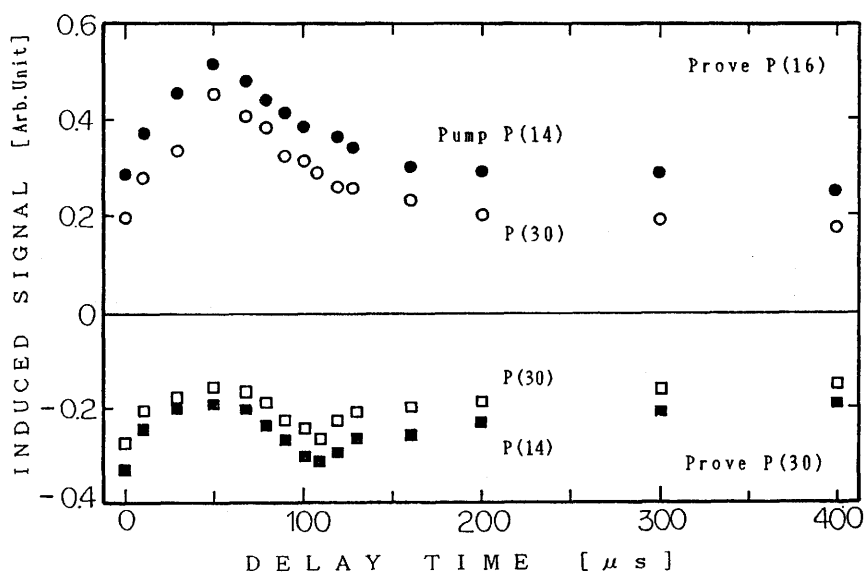


Fig.6. Time dependence of the induced signals at two probe lines P(16) and P(30) at the same condition as in Fig.5.

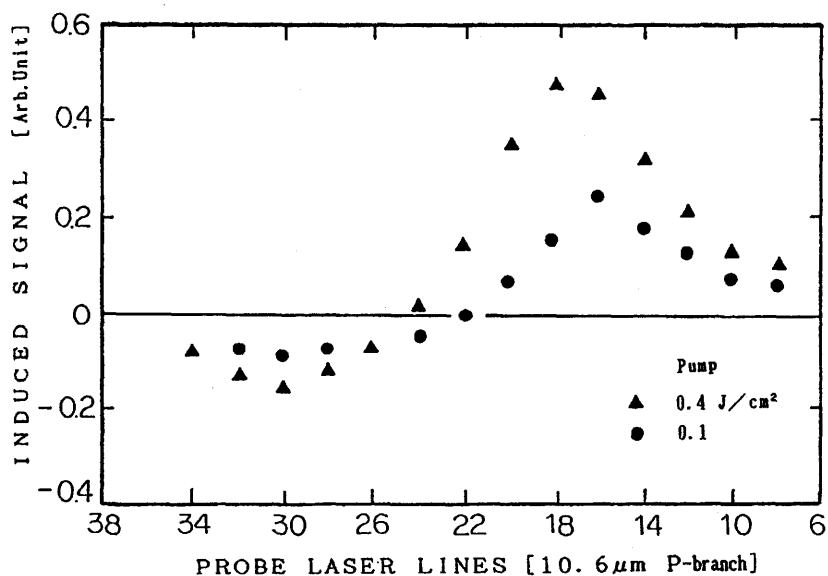


Fig.7. Induced spectra at 50 μs by two pump intensities of 0.4 and 0.1 J/cm² at P(30) for 2 Torr SF₆.

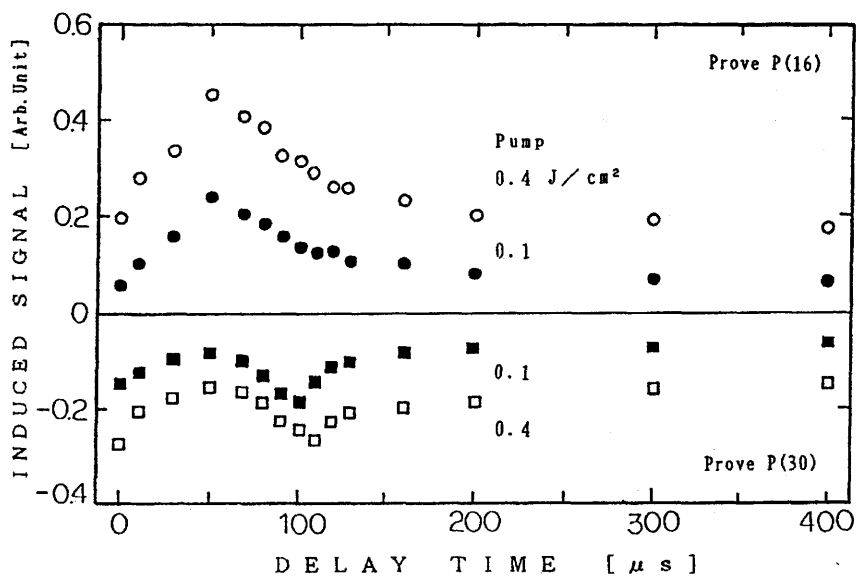


Fig.8. Time dependence of the induced signals at the probe lines P(16) and P(30) at the same condition as in Fig.5.

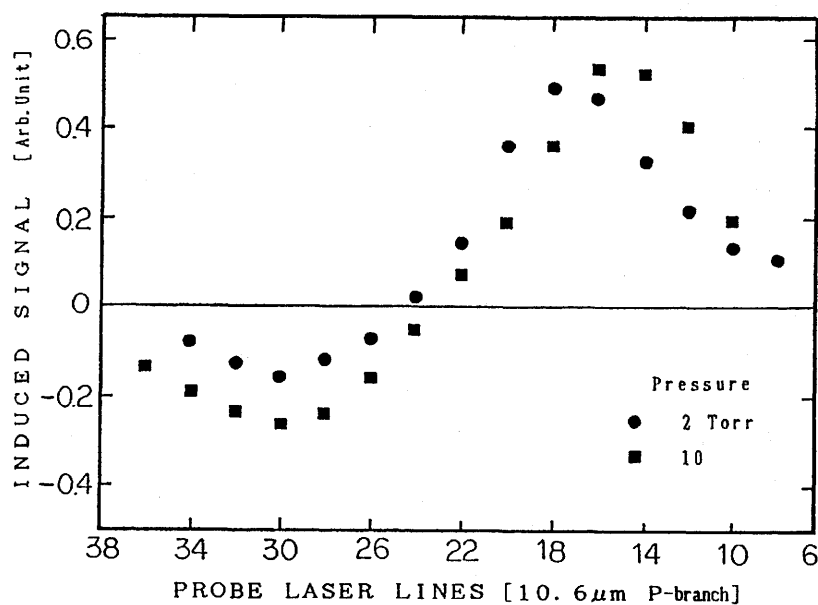


Fig.9. Induced spectra at 50 μ s for 2,5, and 10Torr of SF₆ at the pump line P(30) of 0.4J/cm².

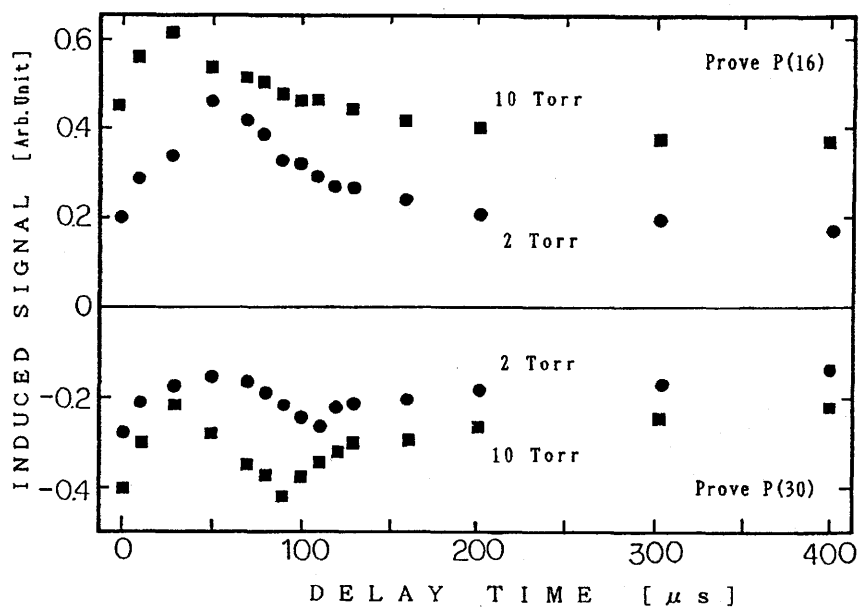


Fig.10. Time dependence of the induced signals at P(16) and P(30) at the same condition as in Fig.9.

境界はポンプ光波長にほとんど依存しない。これは Steinfeld ら⁸⁾の報告即ち境界はポンプ波長とプローブ波長の関係で決まるという考察とは異なっており注目されることである。ところで、筆者らが以前、可飽和吸収特性を説明するために、非調和項による単位間縮少を考慮して、上記短波長側のレーザー光には2単位系吸収モデルを適用し、長波長側には4単位系モデルを適用して区別したが²³⁾、今回のFig.3の実験結果は、その吸収モデルの妥当性を示すものと考えられる。いずれの場合も分子間衝突のある条件で準連続状態とのエネルギー移乗はあるものの、 $\nu_3=1,2$ の単位が主にポンプされているものと考えられる。それ故、非調和項によるエネルギー間隔縮少の効果がプローブ光の波長により透過率の増減として出てきたものと考えられる。遅延時間が50 μs までスペクトルはわずかに長波長側へ移動しているが、これは後述するように、V-T緩和の結果ガス温度の上昇に伴う分子間衝突が増大し、V-V-up-pumpingにより振動温度が上昇していることを反映しているものと考えられる²⁸⁾。

次に、誘導透過・誘導吸収ともにその時間変化はFig.4で示すように4つの区間に区分される。しかし、I区間の応答は多光子励起過程、及び分子内・分子間振動緩和によるエネルギー再配分に関する過程であり、今回の実験の時間分解能(1 μs)内で敏速に行われているものと思われる。II区間はおよそ50 μs で、前述のようにガス温度上昇に伴う衝突緩和過程に大きく関係している。III区間は60 μs でポンプ領域内のガス温度上昇に伴う分子拡散に関係しており、IV区間はガスセル内全体の温度降下に関係し、400 μs 以上の緩和時間を示している。全区間に亘ってP(16)プローブ線の誘導透過の時間変化はP(30)線の誘導吸収とは対照的な時間変化をすることが注目される。振動単位の状態密度はエネルギー単位が高くなるにつれて急激に増大し、準連続状態内では敏速なエネルギー移乗が行われ、エネルギー・リザーバーとして振舞うので、その振動分布は明らかに普通の Boltzmann分布にはならない。又、準連続状態内の分布は、ガス温度の影響を受けやすい離散的単位群の分布とも異なっていると考えられる。それ故、誘導信号の時間変化はFig.1を更に簡略化したFig.11の励起と緩和のモデルを用いて次のように説明できる。

SF_6 分子がTE CO_2 レーザーで強くポンプされると、Fig.11aで示すように、吸収されたエネルギーは直ちに ν_3 モード内で非平衡分布として斜線部のように局所的に拡がる。しかしその直後1 μs 以内にそのエネルギーは振動・回転緩和によって準連続状態内に広い分布となってFig.11a内の曲線のように分布する²⁷⁾。プローブ遅延時間の精度は1 μs 程度なので、詳細な観測はできないが、このI区間内に上記緩和過程が充分進行していると推測される。

次のII区間においては、振動エネルギーの一部は分子間衝突により基底状態へV-T緩和し、ポンプ領域のガス温度が上昇する。その結果、分子間衝突が増大しV-V緩和が促進されるので、Fig.11bに示すように振動分布が更に拡がり、振動温度が上昇する。しかしながら、離散的単位からのV-T緩和はFig.4のII区間に対応するが、約100 $\mu\text{s}\cdot\text{Torr}^{13)}$ とゆっくりしており、振動エネルギーの基底状態への緩和は抑制されて残りの振動エネルギーは準連続状態内に長く保持されることになる。ここでは、 $\nu_3=1$ や $\nu_4=1$ からの発光による緩和は更にゆっくりしているので振動緩和過程としては無視される³⁰⁾。以上の理由で、この50 μs の間に誘導信号スペクトルは僅かであるが長波長側へ移動(red-shift)する。又、振動分布が拡がることから誘導透過は増大し、一方誘導吸収は減少すると考えられる。

III区間になると、分子間衝突によるV-T緩和は有効に進み、Fig.11cのように振動温度は低下

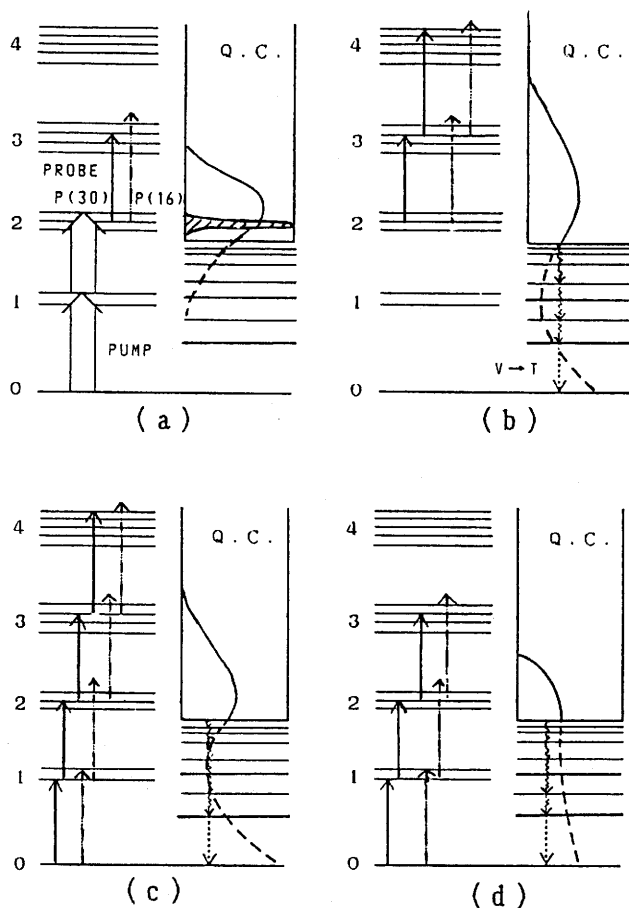


Fig.11. Time dependence of vibrational energy distribution in SF_6 molecules after pumping with the IR laser.

(a) In the Ist duration ($\leq 1\mu\text{s}$) the ν_6 mode is highly excited and the vibrational energy is instantaneously spread in the quasi-continuum (as shown by solid line) and partly in the discrete levels (as dashed). (b) In the IInd ($\leq 50\mu\text{s}$) the vibrational distribution is further broadened and raised by gas heating due to the V-T relaxation of a fraction of hot molecules. (c) In the IIIrd ($50\sim 100\mu\text{s}$), heated molecules expand out and cold ones in turn come into the pumped region to increase the ground-state absorption. (d) In the last duration ($\geq 100\mu\text{s}$) the vibrational energy stored in the quasi-continuum will be relaxed, by V-V' transfers and through the ν_6 bottle-neck of V-T process, down to the ground state, which is strongly controlled by gas cooling rate.

する。即ち V-T 緩和の進行と共にポンプ領域のガス温度は上昇し、局部的にガス圧が高くなり、熱膨張して分子拡散が促進される。それ故、振動励起された分子それ自身或いは、分子間衝突を介して分子内エネルギーが微視的にポンプ領域から散逸することになり、代わりに未励起分子が入り込んでくる。従って分子間衝突によって振動温度が低くなると共に部分的に基底状態からの吸収も含むことになるから、誘導信号スペクトルには Fig. 3 でみたように、このⅢ区間では短波長側へ移動 (blue-shift) して元へ戻る。ポンプ領域の励起分子数は分子拡散や衝突によるエネルギー移乗によって減少するので、Fig. 4 のように誘導透過は小さくなり、一方で誘導吸収は再び大きくなって来る。Ⅳ区間では、誘導透過・誘導吸収ともに数 $100 \mu\text{s}$ の長い時間かかってゆっくり減衰している。これはガスセル内全体の温度降下がゆっくりしており、ガス温度に左右される V-T 緩和速度が小さいので、Fig. 11d で示すように準連続状態内に残留している分布密度の減少及びその振動温度の降下がそれに合わせてゆっくりしていることを意味している。

Fig. 5, 6 のように、ポンプ光波長を P(30) の外に P(14) 線に変えて誘導信号スペクトル及びその時間変化を測定してみたが、ポンプ光波長による違いはあまりみられなかった。このことは ν_3 モード及び準連続状態に励起後およそ $1 \mu\text{s}$ 以内に過渡的非平衡分布が形成されてしまうことを意味している。

Fig. 7, 8 のように、ポンプ光強度を 0.4 J/cm^2 から 0.1 J/cm^2 と弱くすると、それぞれの信号強度は小さくなる。プローブスペクトルは短波長側に移り、振動温度が高くないことが分かる。V-T 緩和の現れるⅡ区間の時間はあまり変わらないが、ガス温度上昇に伴う分子拡散時間のⅢ区間は、 $40 \mu\text{s}$ と短くなり、全体のガス冷却時間のⅣ区間は非常に短くなる。これらは吸収される光エネルギー量が小さいことから、励起単位が低くなることで定性的には説明できる。

Fig. 9, 10 のように、ガス圧を 2 Torr から 10 Torr と高くして調べたら、誘導信号のスペクトルの blue shift は早く始っていた。又時間変化をみると、V-T 緩和速度に関するⅡ区間の時間は $50 \mu\text{s}$ から $30 \mu\text{s}$ と短くなっている。しかしガス温度冷却に関するⅣ区間は反対に長くなって

Table I. Decay time for the IR double resonance signal of SF_6 for several relaxation processes.

Processes	this work	other works ^{8, 13}
R-R		36 ns · torr
V-V		$1.5 \mu\text{s} \cdot \text{torr}$
V-T	$100 \mu\text{s} \cdot \text{torr}$	$120 \mu\text{s} \cdot \text{torr}$
Diffusion	$110 \mu\text{s}$ (2 torr)	$64 \mu\text{s}$ (0.1 torr)
Gas cooling	$\simeq 1.0 \text{ ms}$ (2 torr)	1.22 ms (1.15 torr)

いる。即ち分子間衝突に強く依存するV-T 緩和は促進され、逆にガス温度は長く保持されることが分かる。

最後に、この実験で求められた物理定数を既に求められているものと比較して、Table I に整理しておいた。ガス圧が低くレーザーパルス幅内で分子間衝突のない状態の分子内緩和過程を調べるために長いガスセルを使用して測定されてきた。この場合 1~100 μs の時間応答をもつ光電検出器、電子回路、シンクロスコープが充分使用できる。分子間衝突は一般に緩和過程を促進する作用があり、遅い緩和過程例えば V-T緩和や分子拡散を早める。それ故、上記のように低ガス圧で測定したのでは長時間のやっかいな測定になるものを分子間衝突の効果によって、やはり適当な時間帯(1~100 μs) 内で有効に測定できる利点がある。この実験は Fig. 4, 6, 8, 10 でみたように緩和過程が4つにはっきり区分されて観測されるので、エネルギーの分布や流れが分かりやすい特長がある。例えば可飽和吸収体として用いるガス圧で緩和過程の知見が容易に得られることに注目したい。

6. 結論

まず、誘導信号スペクトルははっきりと2つの区域に分けられる。即ち、短波長側[P(8)-P(22)]のプロープ光に対して誘導透過となり、長波長側[P(24)-P(36)]に対して誘導吸収となる。その境はポンプ光波長やポンプ光強度にあまり左右されず、スペクトルの時間変化も僅かである。このことは Steinfeldら⁸⁾の境界はポンプ光波長に依存するという考察とは明確に異なっており注目される。このように短波長側と長波長側の特性が違うことは非線形吸収特性の場合と全く同じであり、やはり非調和項の影響を考慮した吸収モデルで説明されることが分かる²³⁾。

次に誘導透過、誘導吸収ともに、その時間変化は4つの区間(I~IV)に分けられる。Iは多光子励起過程、及び分子内・分子間振動緩和によるエネルギー再配分に関する1 μs 内の短い時間である。IIは V-T 緩和によるガス温度上昇とそれによる振動温度上昇の行なわれる区間で、緩和時間は100 $\mu\text{s} \cdot \text{Torr}$ である。IIIはポンプ領域(0.6 mm ϕ)内のガス温度上昇に伴う熱膨張と分子拡散の進行時間で SF₆ 2 Torr の条件で 110 μs と考えられる。IVはガスセル内全体の温度降下に関係し 400 μs 以上の時間である。V-T 緩和はガス温度に左右されるので、準連続状態の緩和も結局は巨視的にガス温度に支配されることになり、非常にゆっくりしていることが分かる。

ポンプ光波長、ポンプ光強度、ガス圧を変えて実験してみたが、吸収されるエネルギー量や衝突による緩和時間などの変化はあったが、上記2つの大きな特徴 即ちスペクトル区分と時間区分には大きな変化はなかった。

謝辞

本研究は文部省科学研究費「光化学反応の高効率化」及び大阪大学レーザー核融合センターとの「共同研究」補助により達成されたことを記して謝意を表する。本実験を遂行するにあたり、大学院生の宮守良夫、久所之夫君をはじめ卒業研究生の北口、長谷川、中谷君らの協力を得たことに感謝の意を表しておきたい。また本研究に関連した一連の論文を作成するに当り Sachiko KITAZIMA の多大の協力を得たことを付記して謝意を表しておきたい。

参考文献

- 1) O.R.Wood and S.E.Schwarz; Appl.Phys. Lett. 11 (1967) 88.
- 2) C.Yamanaka, S.Nakai, M.Matoba, H.Fujita, Y.Kawamura, H.Daido, M.Inoue, F.Fukumaru, and K.Terai; IEEE J.Quant. Elect. QE-17 (1981) 1678.
- 3) 北島, 久所; レーザー研究 10 (1982) 487.
- 4) 北島, 久所; レーザー研究 12 (1984) 263.
- 5) N.R.Isenor and M.C.Richardson; Appl. Phys. Lett. 18 (1971) 224.
- 6) N.Bloembergen and E.Yablonovitch; Phys. Today 31(1978) 23.
- 7) V.S.Letokhov; Nonlinear laser chemistry ed. by F.P.Schafer (Springer, 1983) p.181.
- 8) J.I.Steinfeld, I.Burak, D.G.Sutton and A.V.Nowak ; J.Chem.Phys.52 (1970) 5421.
- 9) A.B.Petersen, J.Tiee and C.Wittig; Opt. Commun. 17 (1976) 259.
- 10) D.S.Frankel,Jr.; J.Chem.Phys. 65(1976) 1696.
- 11) R.S.Taylor, T.A.Znotins, E.A.Ballik and B.K.Garside; J. Appl. Phys. 48(1977) 4435.
- 12) H.Stafast, W.E.Schmid, and K.L.Kompa; Optics Comm. 21 (1977) 121.
- 13) T.F.Deutsch and S.R.J.Brueck ; Chem. Phys. Lett. 54 (1978) 258.
- 14) W.Fuss, J.Hartmann, and W.E.Schmid; Appl. Phys. 15 (1978) 297.
- 15) J.L.Lyman, L.J.Radziemski,Jr., and A.C.Nilsson; IEEE.J.Quant.Elect. QE-16 (1980) 1174.
- 16) I.Kitazima and H.Iwasawa; Laser Chem. (1990) in press.
- 17) V.N.Bagratashvilli, Yu.G.Vainer, V.S.Dolzhirov, S.F.Kolyakov, A.A.Makarov, L.P.Malyavkin, E.A.Ryadov, E.G.Silkis and V.D.Titov; JETP Lett.30 (1979) 471.
- 18) V.N.Bagratashvilli, Yu.G.Vainer, V.S.Doljikov, S.F.Koliakov, A.A.Makarov, L.P.Malyavkin, E.A.Ryabov, E.G.Silkis, and V.D.Titov; Appl. Phys.22 (1980) 101.
- 19) S.S.Alimpiev, S.I.Valyanskii, S.M.Nikiforov, V.V.Smirnov, B.G.Sartakov, V.I.Fabelinskii, and A.L.Shtarkov; JETP Lett.35 (1982) 361.
- 20) 北島, 佐々木; レーザー研究 13(1985) 443.
- 21) I.Kitazima; "Laser materials and laser spectroscopy" eds. W.Zhijiang and Z.Zhiming (World Scientific, 1988) p.232.
- 22) 北島, 木下, 八田, 岡井, 岩沢; レーザー研究 18 no 9 (1990) 印刷中.
- 23) I.Kitazima; Optics Comm. 53(1985) 27.
- 24) 北島, 服部, 岩沢; レーザー研究 (1990) 掲載予定.
- 25) O.P.Judd; J.Chem.Phys. 71(1979)4515.
- 26) C.D.Cantrell, H.W.Galbraith and J.Ackerhalt; "Multiphoton processes," eds.J.H.Eberly and P.Lambropoulos (John Wiley and Sons 1977) p.307.
- 27) C.K.N.Patel and R.E.Slusher; Phys. Rev. Lett.19 (1967) 1019.
- 28) K.L.Kompa; "Tunable lasers and applications", eds. A.Mooradian, T.Jaeger and P.Stokseth (Springer-Verlag, 1976) p.177.
- 29) A.M.F.Lau; Phys. Rev. A 19 (1979) 1117.
- 30) G.Koren, I.Leven, U.P.Oppenheim; Optics Comm. 32 (1980) 257.